

# ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

*Шатковский Я. А., Закиров И. Ф., Обабков Н. В.*

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, РФ

[Shatyaros@mail.ru](mailto:Shatyaros@mail.ru)

**Аннотация.** Исследован процесс приготовления пористого композиционного керамического материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, включающий синтез пенокриогеля с добавкой  $\text{ZrO}_2\text{-7\% Y}_2\text{O}_3$ , замораживание, сушку и спекание. Обсуждены особенности микроструктуры и фазового состава пористой керамики  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , связанные с армированием керамическими волокнами.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, поливиниловый спирт, пенокриогели, керамический композиционный материал, керамические волокна, пористая керамика.

## STUDY OF CERAMIC HIGH-POROUS COMPOSITE MATERIALS BASED ON $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

*Shatkovskiy Ya. A., Zakirov I.F. and Obabkov N.V.*

Ural federal university Ekaterinburg, Russia

[Shatyaros@mail.ru](mailto:Shatyaros@mail.ru)

**Abstract.** The process of preparing a porous composite ceramic material based on partially stabilized zirconium dioxide, including synthesis of foam-cryogel with the addition of  $\text{ZrO}_2\text{-7\% Y}_2\text{O}_3$ , freezing, drying and sintering, was investigated. The discussed of the microstructure and phase composition of porous  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  ceramics associated with reinforcement with ceramic fibers are discussed.

**Keywords:** zirconium dioxide, yttrium oxide, polyvinyl alcohol, foam-cryogels, ceramic composite material, ceramic fibers, porous ceramics.

## ВВЕДЕНИЕ

Пористые керамические композиционные материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония являются перспективным направлением для изготовления пористых конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации значительное механическое воздействие. К одному из способов порообразования в керамике, относится проведение непосредственно в ней

химической реакции, сопровождающейся выделением газа. Вязкие растворы некоторых высокомолекулярных соединений, например, ПВС обладают свойствами ПАВ, поэтому проявляют себя хорошими стабилизаторами пены [3,4]. Замораживание водного раствора ПВС и последующее его размораживание приводит к образованию упругих криогелей [5], а проведение аналогичного криогенного цикла со вспененным раствором способствует формированию пенокриогелей [6]. Одним из способов упрочнения пористых материалов является армирование.

Целью настоящей работы являлась разработка основ технологического процесса синтеза керамики на основе  $ZrO_2$ -7% $Y_2O_3$  армированной керамическими волокнами, с регулируемой пористостью керамической матрицы и с последующим исследованием микроструктурных и механических свойств.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Композит получали по следующей технологии: предварительно синтезированный порошок  $ZrO_2$ -7% $Y_2O_3$  измельчали в шаровой мельнице в водной среде. Полученную суспензию смешивали с керамическим волокном, сушили при комнатной температуре. Далее в определенном соотношении вводили 10% водный раствор ПВС с добавлением вспенивателей и проводили замораживание при  $-20^{\circ}C$  в течение суток. После оттаивания и сушки на воздухе при  $70^{\circ}C$  до постоянной массы (около 5 часов) образцы материалов спекали при  $1200^{\circ}C$  в течение 1 часа.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Процесс вспенивания происходил в результате смешения хлорида аммония и нитрида натрия с водным раствором поливинилового спирта (ПВС) при постоянном перемешивании за счет протекания химической реакции с выделением газообразного азота:



Достоинства предлагаемой реакции для генерирования газов состоят в том, что она является экзотермической, а нагрев реакционной смеси способствует гомогенизации исходного раствора поливинилового спирта.

У большинства типов керамических материалов роль микроструктуры сводится в основном к влиянию пористости. Имеющиеся поры уменьшают площадь поперечного сечения материала, к которой приложена нагрузка, и действуют так же, как концентраторы напряжений. В процессе исследований использовался порошок частично стабилизированного диоксида циркония с волокнами. Волокна позволяют блокировать нежелательные процессы

приводящие к нарушению структуры формируемого пористого материала и способствуют усилению твердости образцов.

На рисунке 1 представлен внешний вид поверхности полученной пористой керамики с содержанием 45 и 50% масс. порошка  $\text{ZrO}_2$ -7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Рисунок 1 – Поверхность пористой керамики: (a) – с содержанием 45% масс. порошка  $\text{ZrO}_2$ -7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; (b) – с содержанием 50% масс. порошка  $\text{ZrO}_2$ -7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$

При исследовании процесса удаления влаги из пористых материалов были проведены эксперименты по сушке образцов пористой керамики на воздухе и в сушильном аппарате.

На рисунке 2 представлена полученная во время исследований зависимость влажности изделия от времени сушки при комнатной температуре и при температуре теплоносителя в сушильной камере  $70^\circ\text{C}$ .

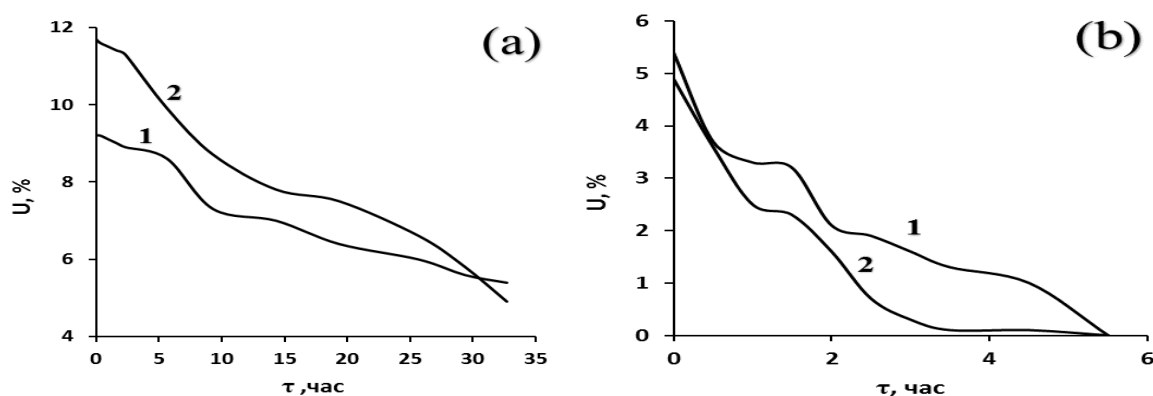


Рисунок 2 – Зависимость изменения влажности изделия от времени сушки при постоянной температуре (содержание 50 масс.% (линия 1) и 45 масс.% (линия 2)): (a) – на воздухе при  $T = 20^\circ\text{C}$ ; (b) – в сушильном аппарате при  $T = 70^\circ\text{C}$

Поверхность образцов исследовали с помощью металлографического анализа. Проведено изучение следующих параметров микроструктуры: формы, размера и строения пор; фазовый состав пористой керамики. Подготовку шлифов осуществляли с помощью системы пробоподготовки Struers. Съемку поверхности шлифов проводили на инвертированном металлографическом микроскопе Olympus GX-71F.

На рисунке 3 представлены снимки микроструктуры пористых материалов на основе порошка  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Исследования показали, что наилучшими характеристиками обладают материал с содержанием 45 и 50 масс. % порошка  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Этот интервал содержаний в дальнейшем использовали для получения конструкционной пористой керамики.

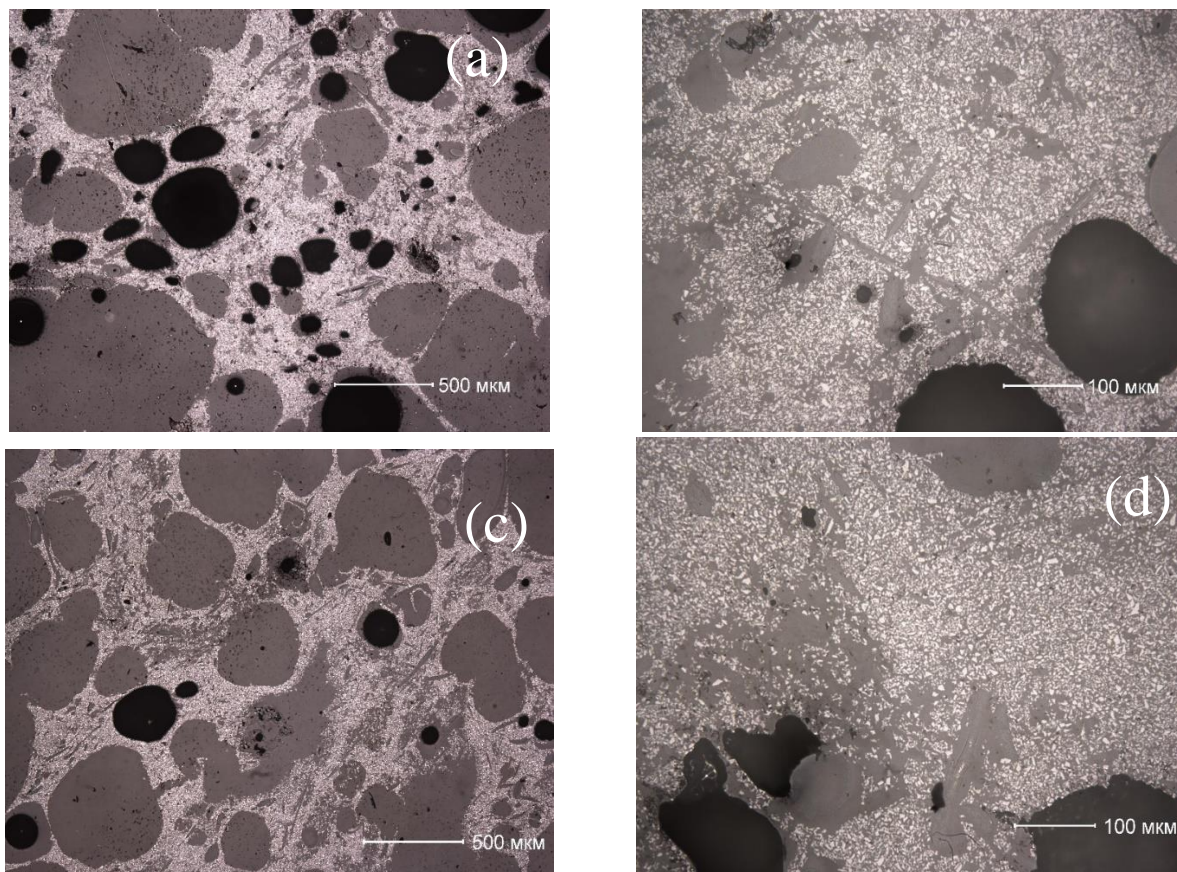


Рисунок 3 – Микроструктура пористых материалов на основе  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ :  
(a) и (b) –  $\times 5$  и  $\times 20$  увеличение образца с содержанием 50 масс. %  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ;  
(c) и (d) –  $\times 5$  и  $\times 20$  увеличение образца с содержанием 45 масс. %  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Исследование микротвердости проводили при помощи прибора ПМТ-3М. Расчеты результатов проводили по формуле:

$$H_{\mu} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \cdot 10^6 \quad (2)$$

На рисунке 4 приведена сканирующая электронная микроскопия пористого образца после проведения испытания на микротвердость. Значение микротвердости для рисунка 4а варьируется от  $1,81 \cdot 10^3$  до  $2,24 \cdot 10^3$  МПа. Кроме того, четвертый отпечаток слева характеризуется значением микротвердости на уровне  $4,04 \cdot 10^3$  МПа. Значение микротвердости для рисунка 4б варьируется от  $1,85 \cdot 10^3$  до  $2,38 \cdot 10^3$  МПа. Серые участки микроструктуры характеризуются открытыми порами, что отражается на значении микротвердости.



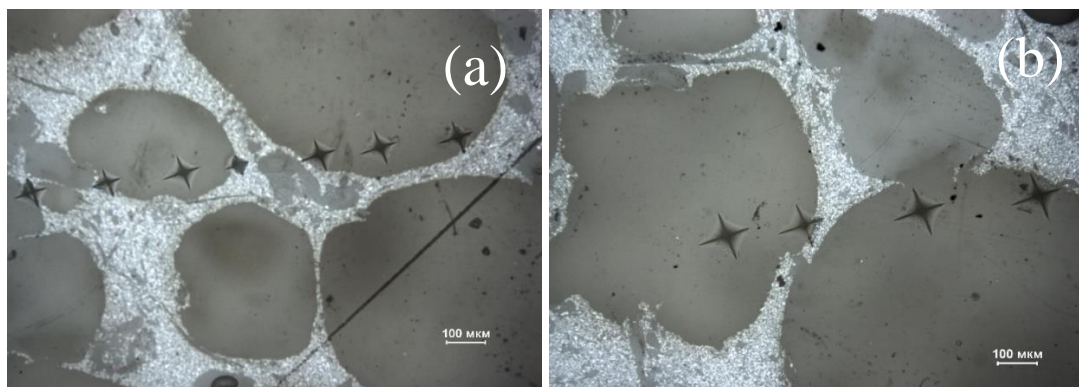


Рисунок 4 – Микроструктура пористых материалов на основе порошка  $ZrO_2-Y_2O_3$ : (a) – с диагональю отпечатка около 100 мкм и нагрузкой 9,8Н; (b) – с диагональю отпечатка около 140 мкм и нагрузкой 19,6Н

Керамические покрытия с контролируемой пористостью, распределенными внутри микротрещинами и фрагментированной структурой, обладают преимущественной термостойкостью.

Пористость керамики характеризуется следующими показателями:

Кажущаяся плотность  $\rho_k$ , г/см<sup>3</sup> – плотность объемного материала, содержащего поры, определяли по формуле:

$$\rho_k = m / V \quad (3)$$

Кажущаяся плотность образца рис. 1а составляла 3,686 г/см<sup>3</sup>, образца рис. 1б составляла 1,66 г/см<sup>3</sup>;

Общая пористость  $\Pi_{об}$  – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала, вычисляли по формуле:

$$\Pi_{об} = \Pi_o + \Pi_z = (1 - \rho_u / \rho_t) \cdot 100\% \quad (4)$$

Общая пористость образца рис. 1а равна 38,4%, образца рис. 1б равна 72,4%;

Открытая пористость – объем открытых пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала, определяли по формуле:

$$\Pi_o = \Pi_{об} - \Pi_z \quad (5)$$

Открытая пористость образца рис. 1а равняется 19,7%, для образца рис. 1б равняется 41,5%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структура пенокриогелей, размер и форма пор определяются температурой и продолжительностью криогенного структурирования, концентрацией полимера в исходном растворе, молекулярной массой ПВС и содержанием в его молекулах ацетильных группировок.

Впервые в рамках одной работы изучены структура, механические свойства (микротвердость, плотность материала, открытая и общая пористость), деформационное поведение керамики на основе  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в широком интервале изменения объема порового пространства и армированных пористых композиционных материалов.

### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Zhukov, I.A., Dedova, E.S., Buyakova, S.P., Kulkov, S.N., Levkov, R.V., Mamontov, G., Promakhov, V. Porous ceramics obtained with the use of aluminum hydroxide powder, *Oriental Journal of Chemistry*, 32 (1), pp. 93-100 (2016)
2. Savchenko, N.L., Sablina, T.Y., Sevostyanova, I.N., Burlachenko, A.G., Buyakova, S.P., Kulkov, S.N. The Effect of Porosity and Grain Size on the Phase Composition and Mechanical Properties of Zirconium-Dioxide-Based Ceramic, *Technical Physics Letters*, 44 (8), pp. 663-666 (2018)
3. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983.
4. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
5. Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшкalin Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 225.
6. Лозинский В.И., Дамшкalin Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 649.